

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-008793

(43)Date of publication of application : 13.01.1992

(51)Int.CI.

C09K 11/08
C01B 33/20
C01F 17/00
C09K 11/79
H01J 29/20

(21)Application number : 02-111120

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 26.04.1990

(72)Inventor : HASHIMOTO NORITSUNA
TAKADA YOSHIO
SAWADA TAKAO

(54) PRODUCTION OF POWDER OF FLUORESCENT SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a crystalline fluorescent substance powder having a single composition, excellent luminous efficiency and life of luminance, by removing a solvent in a solution containing an ion of rare earth element, etc., to give powder containing at least partially an amorphous part and burning the powder under heating.

CONSTITUTION: A solvent such as pure water or ethanol is rapidly removed from a solution containing an ion of rare earth element capable of becoming a luminous center, an ion of another rare earth element to form a parent material and an alkoxide of silicic acid by spray-drying, lyophilizing, etc., to give powder granules having at least partially an amorphous part. The powder granules are packed into an alumina crucible, optionally decomposed by heating at 200-1,000° C and burnt at 1,300-1,600° C to give the objective crystalline fluorescent substance powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-8793

⑬ Int. Cl. 5
 C 09 K 11/08
 C 01 B 33/20
 C 01 F 17/00
 C 09 K 11/79
 H 01 J 29/20

識別記号 B
 表内整理番号
 7043-4H
 6750-4G
 9040-4G
 7043-4H
 7354-5E
 C P R

⑭ 公開 平成4年(1992)1月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 融光体粉末の製造方法

⑯ 特 願 平2-111120
 ⑰ 出 願 平2(1990)4月26日

⑮ 発明者 橋本 典綱 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
 材料研究所内
 ⑯ 発明者 高田 良雄 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
 材料研究所内
 ⑯ 発明者 沢田 隆夫 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
 材料研究所内
 ⑰ 出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
 ⑯ 代理人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明細書

1. 発明の名称

融光体粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 発光中心となりうる希土類元素イオン、母体を形成する他の希土類元素イオンおよび珪酸アルコキシドを含む溶液を調製したのち、溶液中の溶解を除去し均質な組成を有する粉末粒子を製造する方法によって少なくとも一部に非晶質部分を含んだ粉体とし、これを加熱焼成して結晶質の粉体をうる工程を含むことを特徴とする融光体粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、X線、電子線、紫外線などの励起によって発光し、陰極球管、螢光ランプなどに用いられる螢光体粉末の製造方法に関する。

【従来の技術】

従来、希土類珪酸塩螢光体を合成するばあい、

希土類酸化物などの原料粉末と二酸化珪素を均一に混合し、高温加熱により固相反応を促進させることによって所望の螢光体粉末をえている。たとえば特公昭48-31670号公報に示されているように、ランタン、イットリウム珪酸塩螢光体では、発光中心および母体となる希土類酸化物と二酸化珪素とを完全に混合し、1,000~1,500°Cで焼成したのち微粉状態にまで機械的に粉碎してこの螢光体をえている。また他の方法としては、希土類硝酸塩水溶液と硫酸塩水溶液とを混合して硫酸塩の共沈澱物とし、これと二酸化珪素とを混合したのち焼成してこの螢光体をえている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような固相反応を利用するばあい、二酸化珪素の種類、ロット差などによる粉末粒子の表面形状の変動などが固相反応の進行の度合に大きく影響するため、発光特性の材料依存性がきわめて大きいという欠点がある。さらに、固相反応によってえられた螢光体は、一般に焼成温度が高いほど輝度は上昇するが、粒界での焼結

が進み粗粒化する。そのため、塗布などの後工程のためポールミルなどの機械的粉碎が必要となり、粒子表面に各種の欠陥を生じさせ、結晶性の悪化に伴う輝度劣化や粒度分布が大きく広がるなど問題がある。

また、前記公知例において、たとえば希土類酸化物1モルに対して二酸化珪素が約1.5モルの割合で混合している状態になるように固相反応を利用するばあいには、希土類酸化物（または珪酸塩）と二酸化珪素との融点の差が大きいことを考慮し、反応を材料全体に行き渡らせるために二酸化珪素を過剰に加えるのが一般的であり、過剰投入する量は最終合成品である発光体の発光強度が最大になるように設定される。しかし、過剰の二酸化珪素が存在するばあい、所望の母体組成（たとえば Y_2SiO_5 ）以外の化学量論的組成から外れた異相成分が混入し、寿命などの点で悪影響があることが分かってきた。

本発明は、前記従来の発光体粉末製造方法の問題点に鑑みてなされたものであり、発光効率およ

び輝度寿命にすぐれた発光体粉末を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記のような問題点を解決するために、たとえば、 $Zn_2SiO_4 : Mn$ において二酸化珪素、亜鉛化合物および活性剤を含む溶液を液滴として噴霧し、その溶液を蒸発させてえた粒子を水熱処理して球状の珪酸亜鉛発光体粉末をえた例（特開平1-272689号公報）、ならびにソルーゲル法を用いて複合酸化物の発光薄膜を形成した例（特開平1-109841号公報）などに關して種々検討を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、発光中心となる希土類元素イオン、母体となる他の希土類元素イオンおよび珪酸アルコキシドを含む溶液を噴霧乾燥法、凍結乾燥法など、溶液中の溶媒を除去し均質な組成を有する粉末粒子を製造する方法によって溶液中の溶媒を急速に除去し均質組成を有し少なくとも一部に非晶質部分を有する粉末粒子とし、最終的にこれを加熱焼成して結晶質発光体粉末をうる工

程を含むことを特徴とする発光体粉末の製造方法である。

なお、本明細書において溶液とは実質的に均質な懸濁液、分散液などをも含む概念である。

【作用】

本発明において、希土類元素イオンおよび珪酸アルコキシドは溶液状態で均一に混合されたのち均質組成を有する粉末となるため、過剰な珪素を必要とせず、その結果異相成分が生じることなく所望の单一組成がえられ、発光効率および輝度寿命にすぐれた発光体粉末がえられる。また、制御された粒度分布を有するために粉碎工程を必要とせず、表面欠陥の少ない結晶がえられる効果がある。

【実施例】

本発明に関する発光体は、発光中心となる希土類元素イオンおよび母体となる他の希土類元素イオンを含有する珪酸塩である。

前者の発光中心となる希土類元素イオンとしては、たとえば Tb 、 Ce 、 Cd 、 Nd 、 Pr 、 Dy 、 Eu 、 Sm 、

Ta などのイオンがあり、その中の1種または2種以上が選ばれる。

また、母体を構成する希土類元素イオンとしては、たとえば、 Sc 、 Y 、 La 、 Gd 、 Lu などのイオンがあり、その中の1種または2種以上が選ばれる。

珪酸アルコキシドを用いてえられ母体となりうる珪酸塩の組成としては、たとえば Sc_2SiO_5 、 Y_2SiO_5 、 La_2SiO_5 、 Gd_2SiO_5 、 $Sc_2Si_2O_7$ 、 $Y_2Si_2O_7$ 、 $La_2Si_2O_7$ などがある。

本発明に使用される希土類元素イオンの原料としては、酸化物、塩化物、硝酸塩などがあげられ、珪酸アルコキシドとしては、テトラエトキシシラン($(C_2H_5O)_4Si$ 、以下、TEOSという)、テトラメトキシシラン、テトラブロボキシシラン、テトラブロキシシランなどがあげられる。実用上の融点（融点など）から珪酸アルコキシドとしてはTEOSが使用しやすい。

本発明に用いる溶媒としては、純水、エタノール、メタノール、プロパンノール、ブタノール、ホルムアルデヒドなどがあげられる。なお、溶液濃

度については噴霧乾燥法、凍結乾燥法などの方法によって異なるため一律には限定できない。

また、均質な溶液がえられやすくなる点で硝酸水溶液、塩酸水溶液、磷酸水溶液などを適宜用いることが好ましい。

本発明の蛍光体粉末の製造方法は、たとえば $Y_2SiO_5 : Tb$ を例にとると以下のような工程で説明される。

まず始めに、 Y_2O_3 、 Tb_2O_3 を $Y/Tb = 1.85 / 0.15$ (原子比) になるように秤量し、硝酸水溶液中に溶解する。これに TEOS とエタノールの混合溶液を加え、充分に混合する。

つぎに、この溶液を噴霧乾燥装置を用いて溶液中の溶媒を加熱除去し微粉末とする。溶媒である純水とエタノールの量は噴霧乾燥時の熱風温度にもよるが、余り多すぎると溶媒の除去が不充分になりやすくなり、逆に少なすぎると噴霧が困難になりやすくなるため、 $Y_2SiO_5 : Tb$ として 0.01 ~ 2 モル % の範囲が好ましい。

また、凍結乾燥により微粉末にするばあいにも

同様に、溶媒の除去が充分に行われるように溶媒の量は決められる。

最後に、前記乾燥法によりえられた粉末をアルミナるつぼに詰め、必要であれば 200 ~ 1,000°C で加熱分解したのち、1,300 ~ 1,600°C で焼成を行い、結晶質の粉末にする。焼成時間は通常 1 ~ 10 時間であるがとくに制限はない。また、必要に応じて焼成雰囲気を制御してもよい。たとえば、 $Y_2SiO_5 : Tb$ や $Y_2SiO_5 : Ce$ では還元性雰囲気を用いた方が好ましい。

以上のような工程を経て合成された $Y_2SiO_5 : Tb$ 蛍光体の輝度および輝度寿命はたとえばそれぞれ第 1 図および第 2 図に示すように従来の製造方法でえられる蛍光体より特性が向上する。なお、第 1 図および第 2 図はそれぞれ 20kV の電子線で励起したときの電流密度 - 輝度特性および輝度劣化特性を示すグラフであり、それぞれのグラフにおいて (a1) および (a2) は本発明の方法によってえられる蛍光体の特性を示し、(b1) および (b2) は従来法によってえられる蛍光体の特性を示す。

以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

実施例 1

純水 400ml 中に酸化イットリウム (Y_2O_3 、99.99 %) 20.89g および酸化テルビウム (Tb_2O_3 、99.99 %) 2.80g を搅拌し、濃硝酸 (HNO_3 、85 %) 45ml を加えて溶解した。TEOS ($(C_2H_5O)_4Si$ 、試薬特級) 20.83g とエタノール 80ml を混合し、これを前記硝酸塩水溶液に加えてよく搅拌した。均一になるまで充分混合したのち、この混合溶液を噴霧乾燥装置により溶媒を蒸発させ粉末にした。噴霧乾燥の条件としては熱風温度 190°C、噴霧圧力 1.0kg/cm²、送液速度 9.0g/min を選んだ。使用ノズルの直径は 0.4mm であった。えられた粉末を X 線回折で調べたところ完全な非晶質であった。この粉末をアルミナるつぼに詰め、大気中 800°C で 4 時間加熱分解したのち、さらに弱還元性雰囲気中 1,550°C で 4 時間の焼成を行った。このようにしてえられた蛍光体粉末は单斜晶系の $Y_2SiO_5 : Tb$ であることが X 線回折より確認された。この物質は紫外線または電子線励起によって Tb^{3+} の緑色発

光を呈した。デマンタブル輝度測定装置で電流密度 - 輝度特性を測定したのが第 1 図中の線 (a1) である。さらに、同じ装置で電子線照射時間に対する輝度の変化を測定した (輝度劣化特性) のが第 2 図中の線 (a2) である。

実施例 2

純水 400ml 中に酸化イットリウム 22.02g を搅拌し、濃硝酸 45ml を加え、さらに硝酸セリウム ($Ce(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ 、99.99 %) 2.17g を加えて充分に溶解した。TEOS 20.83g とエタノール 20ml を混合し、これを前記硝酸塩水溶液に加えてよく搅拌した。均一になるまでよく混合したのち、80°C で 10 時間保持してエタノールを除去した。この溶液を凍結乾燥装置により溶媒を充分に除去した。凍結乾燥の条件は、冷却開始後 1 時間で試料温度 -30°C、真空度 5×10^{-3} torr であった。えられた粉末を大気中 600°C で 4 時間加熱分解したのち、弱還元性雰囲気中 1,500°C で 6 時間の焼成を行い蛍光体粉末をえた。このようにしてえられた蛍光体の組成は $Y_2SiO_5 : Ce$ であり、電子線励起によ

って Ce^{3+} の青色発光を呈した。

実施例 3

エタノール 300ml 中に塩化イットリウム (YCl_3 · 6H₂O、99.9%) 56.12g および塩化テルビウム ($TbCl_3$ · nH₂O、99.9%) 5.87g (n = 7 のばあい) を溶解した。TEOS 20.83g とエタノール 50ml を混合し、これを前記塩化物の溶液に加えてよく搅拌した。充分均一に混合したのち、以下、実施例 1 と同じ条件で噴霧乾燥した。乾燥した粉末を大気中 400°C で 8 時間加熱分解したのち、弱還元性雰囲気中 1,550°C で 4 時間焼成を行い蛍光体粉末を得た。えられた蛍光体は実施例 1 と同等の特性を示した。

実施例 4

実施例 1 において、塩化テルビウムの代わりに塩化ユーロピウム (Eu_2O_3 、99.9%) を 5.28g 加え、また弱還元性雰囲気中 1,550°C の焼成に代えて大気中 1,400°C で 4 時間の焼成を採用したほかは実施例 1 と同じ工程で蛍光体粉末を合成した。えられた蛍光体は Y_2SiO_5 : Eu であり、電子線励

起により Eu^{3+} の赤色発光を呈した。

実施例 5

純水 400ml 中に酸化スカンジウム (Sc_2O_3 、99.9%) 12.76g および塩化テルビウム 2.80g を搅拌し、濃硝酸 45ml を加えて溶解した。TEOS 41.67g とエタノール 100ml とを混合した溶液を前記硝酸水溶液に加えて充分搅拌混合した。以下、実施例 1 と同じ工程で蛍光体を得た。この物質の組成は $Sc_2Si_2O_7$: Tb で X 線、紫外線または電子線の励起により緑色に発光する。

以下従来合成法と比べるために、比較例について述べる。

比較例 1

酸化イットリウム 20.89g、酸化テルビウム 2.80g および二酸化珪素 (SiO_2 、99.5%) 6.34g をポールミルボットに入れ、エタノール 100ml を加えて 10 時間混合した。ポールミルボットから取り出し充分乾燥させたのち、アルミナるつぼに詰め、弱還元性雰囲気中 1,550°C で 4 時間焼成した。冷却後粉碎して蛍光体粉末とした。えられた蛍光

体は Y_2SiO_5 : Tb であり、電子線励起によって緑色に発光する。電流密度 - 輝度特性および輝度劣化特性をそれぞれ第 1 図中の線 (b1) および第 2 図中の線 (b2) に示す。

比較例 2

純水 1,000ml 中に酸化イットリウム 20.89g および酸化テルビウム 2.80g を搅拌し、濃硝酸 45ml を加え溶解した。これとは別に純水 1,000ml 中に硝酸 ($C_2H_3O_4$ · 2H₂O、試薬特級) 45.00g を溶解した溶液を用意した。この硝酸水溶液に前記硝酸塩水溶液を加え、白色の沈殿物を得た。この沈殿物を洗浄滤過したのち、オープン中で乾燥した。この粉末を 1,000°C で加熱分解してイットリウムとテルビウムの複合酸化物とし、二酸化珪素 6.34g およびエタノール 50ml と共に再びポールミルボットに入れ 10 時間混合した。乾燥後弱還元性雰囲気中 1,550°C で 3 時間焼成し、冷却後粉碎して蛍光体粉末とした。えられた蛍光体は比較例 1 と同じ特性を示した。

〔発明の効果〕

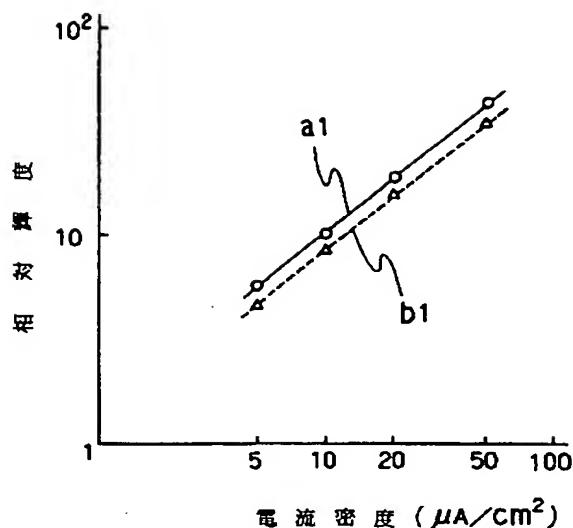
以上のように、本発明によれば、希土類元素イオンと珪酸アルコキシドを溶液中で均一に混合し、噴霧乾燥法または凍結乾燥法により均質な粉末粒子とすることができますので、輝度が向上し、また、輝度劣化特性にすぐれた蛍光体がえられる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

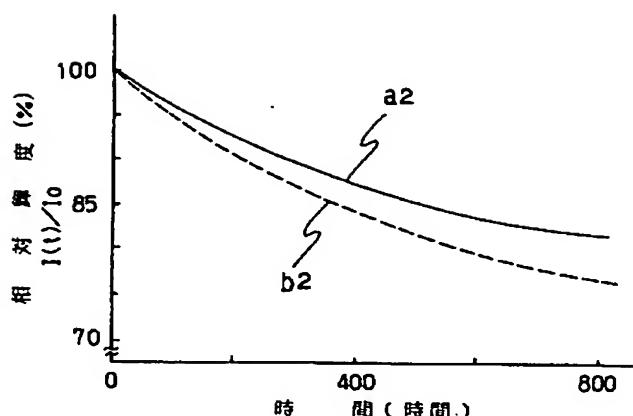
第 1 図は本発明の方法による蛍光体粉末の電流密度 - 輝度特性の一例を従来法によるものと対比して示すグラフ、第 2 図は本発明の方法による蛍光体粉末の輝度劣化特性の一例を従来法によるものと対比して示すグラフである。

代理人 大岩 増雄

オ 1 図



オ 2 図



手 続 補 正 書 (発明)
平成
一
特許 2 年 10 月 1 日

特許庁長官殿

平
特願 2-111120 号

1. 事件の表示

藍光体粉末の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

名 称 (601) 三菱電機株式会社

代表者 志岐 守哉

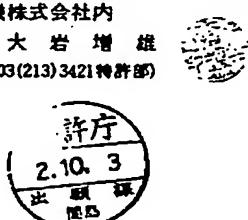
4. 代 理 人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

三菱電機株式会社内

氏 名 (7375)弁理士 大岩 増雄

(連絡先 03(213)3421特許部)



5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書 3 頁 8 行の「状態になるように」を「ように」と補正する。

(2) 同 4 頁 6 行の「活性剤」を「付活性剤」と補正する。

(3) 同 11 頁 17~18 行の「代えて」を「替えて」と補正する。

(4) 同 12 頁 15 行および 13 頁 14~15 行にそれぞれ「6.34」とあるのを、いずれも「6.64」と補正する。

(5) 同 14 頁 3 行の「または凍結乾燥法」を「、凍結乾燥法など」と補正する。

以 上

THIS PAGE BLANK (USPTO)